

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES
CONSTANTES PHYSIQUES DU LAIT

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le Juin 1905

Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de Montpellier

(MENTION PHARMACIE)

PAR

Félix DUCROS

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

Lauréat de l'École de Médecine et de Pharmacie de Clermont-Ferrand

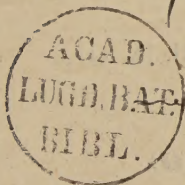
Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

JURY :

MM. H. IMBERT, *Professeur-Président.*

MASSOL, *Professeur-Directeur.*

TARBOURIECH, *agréé.*



MONTPELLIER

IMPRIMERIE DELORD-BOEHM ET MARTIAL

IMPRIMEURS DU BULLETIN DE PHARMACIE DU SUD-EST

1905

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

PROFESSEURS

MM. G. MASSOL (I. P. ☉),	DIRECTEUR.	<i>Physique.</i>
I. COURCHET (I. P. ☉).....	}	<i>Hist. natur. des médicaments et Botanique.</i>
C. ASTRE (I. P. ☉).....		<i>Chimie générale.</i>
L. PLANCHON (I. P. ☉).....		<i>Matière médicale.</i>
F. JADIN (I. P. ☉).....		<i>Pharmacie.</i>
H. IMBERT (I. P. ☉).....	}	<i>Chimie analytique et Toxicologie.</i>
H. FONZES-DIACON (I. P. ☉)...		<i>Chimie minérale.</i>

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. GAUCHER (A. ☉), chargé de cours	<i>Botanique cryptogamique.</i>
ASTRUC, chargé de cours.....	<i>Minéralogie et Hydrologie</i>
ASTRUC, chargé de cours.....	<i>Pharmacie galénique.</i>
TARBOURIECH, (A. ☉). ch. de c.	<i>Analyse quantit. générale</i>

AGRÉGÉS

MM. GAUCHER (A. ☉),
ASTRUC,
TARBOURIECH, (A. ☉)

Secrétaire : IZARD (I. P. ☉).

NOTA.—L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MES PARENTS

A MONSIEUR HENRI IMBERT

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

A MES AMIS

F. DUCROS.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CONSTANTES PHYSIQUES DU LAIT

INTRODUCTION

La critique des méthodes habituelles d'analyse du lait résulte des vœux émis par le Congrès international d'hygiène et de démographie, tenu du 2 au 8 septembre 1903, à Bruxelles :

.....
« 3° Il est *inutile et dangereux* de fixer des limites minima pour la composition des laits naturels.

» 4° En matière d'expertise, le *contrôle à l'étable* permet seul de se prononcer dans *tous les cas de fraude*, notamment en ce qui concerne l'écémage.

» 5° Il convient d'interdire la vente des *laits pauvres, même naturels*; chaque pays établira, d'après ses données particulières, *les limites minima pour les laits pauvres naturels dont la vente est interdite.* »
.....

Les limites minima pour la composition des laits sont

inutiles, parce qu'elles sont variables avec la région, ce qui conduit naturellement aux quatrième et cinquième vœux du Congrès: le contrôle à l'étable et l'établissement, pour chaque pays, d'après ses données particulières, des limites minima pour les laits pauvres dont la vente est interdite.

Ces limites sont dangereuses parce qu'elles peuvent conduire à la condamnation d'un innocent ou permettent par contre implicitement, mais impunément, le mouillage des laits dont la composition est supérieure à ces limites en raison même de leur variabilité.

Les constantes physiques, densité, degré crémométrique, etc., seules utilisées autrefois, n'étaient considérées que comme une indication en raison de leur inconstance, si bien que le chimiste tirait les renseignements les plus précieux de l'analyse chimique.

Depuis quelques années seulement, on a pu déterminer de nouvelles constantes physiques, moins variables avec chaque lait. Les unes, telles que le point de congélation, ont été soumises à de si vives critiques, qu'il importe de multiplier les résultats numériques soit pour confirmer, soit pour infirmer les assertions des divers auteurs, soit encore pour établir les limites de leur variation dans les diverses régions. D'autres, comme la déviation réfractométrique du petit lait, nécessitent aussi de nouvelles recherches dans les pays les plus différents d'après les auteurs(1) mêmes qui en ont indiqué la constance pour un nombre souvent considérable, mais malgré tout limité, d'échantillons de lait.

Mais la plupart de ces méthodes ont fait l'objet d'études particulières et indépendantes les unes des autres. Les

(1) Cothureau, Bul. des Sc. pharmacologiques.

recherches consciencieuses des divers auteurs que j'exposerai rapidement plus loin ne peuvent être que profitables à la répression de la fraude, et les résultats comparés qu'elles fournissent doivent toutefois non seulement se contrôler réciproquement, ainsi que le dit Winter, mais encore indiquer les cas de fraude destinés à mettre une ou plusieurs d'entre elles en défaut. Bien pénétré de ces idées, j'ai entrepris, sur les conseils de M. le professeur Henri Imbert, l'étude dont j'expose ici les résultats.

Les données physiques sur lesquelles l'attention a été plus spécialement appelée dans ces derniers temps sont : 1° la cryoscopie ; 2° la déviation réfractométrique du petit lait ; 3° la résistivité du lait au courant électrique ; 4° la tension superficielle ou le nombre de gouttes fourni à une température donnée par un volume déterminé de lait qui s'écoule d'un compte-gouttes ; 5° la durée d'écoulement d'un volume déterminé de lait à travers un tube capillaire.

Le matériel de laboratoire d'un pharmacien est forcément limité ; aussi j'ai dû me réduire à l'étude de la cryoscopie du lait et de la réfractométrie du petit lait. J'ai bien fait quelques essais au compte-gouttes, mais les résultats n'offrent aucun intérêt jusqu'ici.

Par suite, je diviserai mon travail de la façon suivante :

- I. Les nouvelles constantes physiques du lait.
- II. Cryoscopie des laits du Pay-de Dôme.
- III. Déviation réfractométrique des laits du Puy-de-Dôme.
- IV. Comparaison entre les indications physiques et les données chimiques d'une analyse de lait.
- V. Influence du mouillage sur le degré cryoscopique et la déviation réfractométrique ; cette partie comprendra l'étude :
 - a) Du mouillage simple ;

b) Du mouillage avec des solutions de points cryoscopiques et de déviations réfractométriques quelconques;

c) Du mouillage avec des solutions isotoniques;

d) Du mouillage avec des solutions de déviation réfractométrique égale à celle du petit lait; (40 divisions de l'échelle de l'oléoréfractomètre, F. Jean et Amagat.)

e) Du mouillage avec des solutions à la fois isotoniques et de déviation réfractométrique égale à 40.

VI. Conclusions.

LES NOUVELLES CONSTANTES PHYSIQUES DU LAIT

La Cryoscopie. — M. WINTER, dans une note présentée à l'Académie des sciences par ARM. GAUTIER, le 11 novembre 1895 (1), a signalé la constance du point de congélation des liquides de l'économie. Pour le lait, en particulier, cette propriété se présentait avec une grande netteté, et WINTER a pensé à l'utiliser pour la recherche de la pureté du lait et l'évaluation de son mouillage. Les différents échantillons de laits examinés avaient un point de congélation Δ oscillant entre — 0°55 et — 0°57.

HAMBURGER (2) a donné comme moyenne — 0°561 et 0°005 comme relèvement au-dessus de ce point fixe pour chaque addition de 1 % d'eau. La manière de voir de M. WINTER fut vivement critiquée par MM. BORDAS et GÉNIN dans une note présentée à l'Académie des sciences par M. D'ARSONVAL (3); ces auteurs donnaient comme point de congélation — 0°52 pour 22 laits, — 0°53 pour 11 et — 0°44 à — 0°56 pour 17 autres.

(1) Comptes rendus de l'Ac. des sciences, 11 nov. 1895.

(2) Ch. Centralblatt, 19 août 1896.

(3) Comptes rendus de l'Ac. des sciences, 31 août 1896.

A la suite de nouvelles déterminations faites par M. WINTER sur 51 échantillons différents (1), déterminations qui l'ont amené à maintenir ses premières conclusions, MM. BORDAS et GÉNIN (2) ont repris leurs expériences dans le laboratoire de M. Lippmann et avec le concours de M. Ponsot. Ces auteurs ont trouvé, *toutes corrections faites*, — $0^{\circ}52$ comme axe d'oscillation avec un écart maximum de $0^{\circ}017$. « Ces chiffres, disent-ils, sont bien différents du nombre — $0^{\circ}55$ indiqué par M. WINTER comme l'axe d'oscillation de congélation du lait », et ils concluent que ce point de congélation est variable, que la cryoscopie n'a que la valeur d'un moyen de contrôle, insuffisant par lui-même à faire apprécier la valeur d'un lait.

M. WINTER, dans une nouvelle note (3), fait ressortir que les résultats de MM. BORDAS et GÉNIN confirment les siens dans les limites mêmes qu'il a fixées. « J'ai signalé la possibilité », dit-il, « d'écarts maximum de $0^{\circ}02$ à partir d'une » base fixée. »

« J'ai indiqué, dit ailleurs M. WINTER (4), — $0^{\circ}555$ comme température de congélation ; c'était le nombre lu directement. HAMBURGER a trouvé sensiblement la même valeur. BORDAS et GÉNIN trouvèrent — $0^{\circ}52$, *toutes corrections faites*. »

.

« Pratiquement, les corrections dont il est question ici et » qui sont relatives à la pression atmosphérique et à la concentration sont inutiles. »

(1) Comptes rendus de l'Ac. des sciences, 28 déc. 1896.

(2) Comptes rendus de l'Ac. des sciences, 8 mars 1897.

(3) Comptes rendus de l'Ac. des sciences, 5 avril 1897.

(4) *Revue internationale des falsifications*, nov. 1903.

Depuis lors la question fut oubliée quand M. PARMENTIER (1) y ramena l'attention.

Son travail a été consacré d'une part à la détermination du point cryoscopique pour *diverses races, les divers moments de la traite, les diverses périodes de lactation, le choix des aliments, etc.*; ses résultats ont confirmé en tous points ceux de M. WINTER, et dans tous les échantillons examinés, le point cryoscopique était — $0^{\circ}55$ ou — $0^{\circ}56$, exceptionnellement — $0^{\circ}54$ et — $0^{\circ}57$. Le même auteur a appliqué la détermination du point cryoscopique des laits mouillés au calcul du mouillage d'après la formule de M. Winter.

Les laits fermentés ont un point cryoscopique Δ d'autant plus élevé que l'altération est plus grande; un lait dont le Δ est égal ou supérieur à — $0^{\circ}58$ coagule généralement à l'ébullition.

Le Δ des laits pathologiques (mammite, tuberculose) cesse d'être constant.

Le Δ des laits écrémés est identique au Δ du lait intégral. Le beurre étant en *émulsion* et non en *dissolution*, l'écémage ne modifie en rien le point cryoscopique.

M. Henri IMBERT, professeur à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier, dans un article récent (2), dit :

« L'exactitude et la rapidité avec lesquelles on peut aujourd'hui déterminer le mouillage par la méthode cryoscopique de Winter, de Paris, et l'écémage par la méthode du docteur Gerber, de Zurich, en abrégant considérablement les opérations chimiques, permettent, me semble-t-il, d'effectuer la recherche des fraudes principales du lait, à

(1) *Presse médicale*, 4 mars 1903.

(2) *Bull. de Pharmacie du Sud-Est*, mars 1904.

un prix modeste auquel on ne pouvait songer par les anciens procédés, et qui aura une importance considérable pour la répression des fraudes. »

MM. L. NENCKI et PODEZAKI (1) ont trouvé pour les laits qu'ils ont examinés des points de congélation de $-0^{\circ}55$, $-0^{\circ}56$, $-0^{\circ}57$ et disent que ces résultats ne sont pas notablement influencés par la race des vaches, ni par leur âge, leur alimentation, la période de la traite ou le rut.

M. DESMOULIÈRES (2) se rallie également aux idées de M. Winter.

Ces auteurs, comme l'ont indiqué du reste MM. Winter, Bordas et Génin, Parmentier, démontrent la possibilité de ramener un lait mouillé à son Δ théorique par l'addition de divers corps.

De tous ces travaux que j'ai très rapidement énumérés et de quelques autres encore, il ressort clairement que le point de congélation du lait normal ne varie que dans des limites très étroites.

M. LÉON BERNARD (3), dans sa Revue sur la cryoscopie prétend que les résultats varient d'un échantillon à l'autre.

M. BASSET (4) donne pour le Δ des laits de Bordeaux une valeur un peu supérieure à $-0^{\circ}55$; il oscillerait entre $-0^{\circ}58$ et $-0^{\circ}59$.

La déviation réfractométrique des petits laits — MM. VILLIERS et BERTEAULT (5) ont indiqué que le petit lait avait

(1) Annales de Chimie analytique 1904, pag. 275.

(2) Union Pharmaceutique, 1904, p. 422, et 1905, p. 52.

(3) Revue de Médecine, 1902.

(4) Bulletin de la Société de Pharmacie de Bordeaux.

(5) Bull. de la Société Chimique de Paris, 5 avril 1898.

un pouvoir réfringent sensiblement constant et que sa déviation était comprise entre 39,5 et 45 divisions de l'oléoréfractomètre de F. Jean et Amagat, dont ils se sont servis pour leurs déterminations. Le chiffre moyen observé était en général égal à 40 ou 41 divisions.

Cette constance de la déviation réfractométrique leur a permis de calculer très approximativement le mouillage effectué sur un lait à des taux différents. Ils ont trouvé par cette méthode une addition de 5.5, 11, 21.2, 51.2 d'eau au lieu de 5, 10, 20, 70.

Le même article est reproduit dans le *Traité des altérations et falsifications* de VILLIERS et COLLIN (1),

A.-E. LEACH et H.-C. LITHGØE (2) donnent aux méthodes physiques la priorité sur l'analyse chimique. L'indice réfractométrique, d'après ces auteurs, s'écarte peu d'une constante, même pour les laits anormaux, et s'abaisse, au contraire, proportionnellement au mouillage. Les expériences ont été faites avec le réfractomètre à immersion de Zeiss ou celui d'Abbe et ont donné 44°4, 42°7 et 40° en moyenne. Le mouillage gradué de 10 % leur a donné comme déviation :

Eau %	Indice du réfractomètre à immersion
0	42.4
10	39.75
20	36.90
30	34.10
40	31.10
50	28.45

(1) Villiers et Collin, *Traité des Alt. et fals. des mat. alim.*, p. 604.

(2) *J. of. amer. Chem. Soc.*, 1904, p. 1195.

Une centaine de résultats d'analyse sur des laits de vaches de races diverses, à différentes périodes de lactation ont confirmé cette constance de la déviation réfractométrique du petit lait.

La résistivité électrique des laits. — MM. LESAGE et DONGIER (1), dans une note présentée par M. Lippmann, indiquent que la résistance électrique des liquides peut être utilisée pour l'étude de la fermentation lactique et du mouillage d'un lait. Les mesures faites avec l'appareil d'Ostwald ont donné comme limites extrêmes 235 à 265 ohms pour des laits d'origine connue. Le lait d'une vache observé journellement a, pendant 4 mois, varié dans des limites étroites, 245 ω à 265 ω .

Le mouillage a augmenté la résistivité et donné les résultats suivants :

Mouillage au 1/10, augmentation de 15 ω à 20 ω	
— 1/3, — 65 ω à 70 ω	
— 1/2, — 73 ω à 100 ω	

F. PÉTERSON (2) donne comme résistance moyenne de laits individuels purs 231.64 ohms à + 15° avec un maximum de 304 et un minimum de 186; pour un mélange de laits, la résistivité varie de 204 ω à 255 ω à + 10°; elle diminue en raison inverse de la température et augmente par le mouillage.

La tension superficielle et la viscosité des laits. — Parmi les autres constantes physiques étudiées, je citerai :

(1) Comptes rendus de l'Acad. des sciences, 10 mars 1902.

(2) Dissertation inaugurale de Kiel, 1904.

La tension superficielle, mesurée en comptant le nombre de gouttes fourni par le compte-gouttes de Duclaux ou de Yvon avec un lait écrémé. Ce nombre de gouttes serait de 137 à 139 à 15°, d'après Meillère.

La méthode viscosimétrique, indiquée par St. BODGAN (1), permettrait de déceler le mouillage, et surtout l'écémage du lait avec le viscosimètre d'Ostwald à tube capillaire.

Dans cette méthode proposée également par M. MICAULT (2), le mouillage et l'écémage agiraient dans le même sens sur la viscosité.

Le principe de la méthode est basé sur la durée du passage d'un volume déterminé de liquide dans un tube capillaire de longueur donnée. La différence entre les résultats obtenus avec un lait pur et ceux qu'a fournis un lait écrémé, mais dont la densité a été ramenée à la normale par le mouillage, a été de plus de 50 secondes.

(1) Bull. de l'assoc. pharm. de Roumanie, 1904, p. 152.

(2) Annales de chimie analytique, mars 1904.

II

CRYOSCOPIE DES LAITS DU PUY-DE-DOME

« *La cryoscopie est la détermination de la température de*
» *congélation d'un liquide. Cette température est celle à*
» *laquelle, sous la pression atmosphérique ambiante, apparais-*
» *sent les premiers cristaux de glace dans le liquide quand on*
» *le refroidit progressivement.* (WINTER.)

Or, les variations atmosphériques que l'on peut observer dans la pratique ne dépassent pas un dixième d'atmosphère, qui retarde la formation de la glace de 8 dix-millièmes de degré : la correction de pression est donc inutile avec un thermomètre au centième comme celui qui sert pour le lait.

Les corrections de surfusion seraient une complication gênante et M. WINTER a publié une technique qui permet de ne pas en tenir compte (1).

C'est cette technique très rapide que j'ai employée dans toutes mes déterminations :

TECHNIQUE DE WINTER. — « Comme dans la pratique on a
» presque toujours une série d'échantillons à examiner, on

(1) Revue internationale de falsifications, nov. 1903.

» commence par les refroidir tous, librement, dans l'eau
» glacée, toutes les éprouvettes étant bouchées. On les
» amène ainsi au voisinage du zéro et les opérations sui-
» vantes s'effectuent avec une grande rapidité.

» Pour déterminer le point de congélation, on porte
» l'éprouvette *ainsi refroidie, directement* dans le mélange
» réfrigérant *sans couche protectrice intermédiaire* ; on y
» assujettit le thermomètre et l'agitateur et on agite fré-
» quemment jusqu'à ce que la colonne thermométrique
» s'arrête, soit après une surfusion quelconque, soit sans sur-
» fusion, peu importe ici. On note le point d'arrêt qui
» constitue un *repère inférieur, voisin du point cherché*.
» *Dans le cas de l'eau distillée, ce point est exact et représente le*
» *zéro du thermomètre à ce moment.*

» Pour le lait (et les dissolutions en général), on procède
» alors à la rectification de cette première lecture. Pour
» cela, on retire le tube du bain réfrigérant et on
» l'échauffe doucement en manœuvrant l'agitateur ou même,
» si le mercure tarde à monter, en le prenant quelques
» instants dans la main gauche, par sa partie refroidie et
» en agitant de l'autre main. On fait de la sorte très rapi-
» dement fondre la majeure partie de la glace formée. Dès
» que la colonne de mercure s'est relevée de 5 ou 6 cen-
» tièmes de degré, on cesse de l'échauffer à la main, tout
» en continuant l'agitation ; si elle tend aussitôt à monter
» davantage ou ne redescend pas de suite de 2 ou 3 cen-
» tièmes, c'est qu'on touche à la limite de la glace. On
» replonge aussitôt l'éprouvette dans le réfrigérant pour
» éviter la fusion totale des cristaux et on observe attenti-
» vement la chute du mercure, tout en agitant à raison
» d'environ deux coups d'agitateur par seconde. En quel-

» ques secondes, le mercure redescendu se fixe. On s'en
» aperçoit à ce que deux ou trois coups d'agitateur ne font
» plus varier la colonne mercurielle ; on cesse aussitôt toute
» agitation et on lit.

» On en a tout le temps. Après une minute ou deux
» d'attente, on fait une nouvelle lecture ; la colonne n'aura
» pas bougé ; parfois, quoique très exceptionnellement
» pour le lait, elle s'est relevée d'un demi ou d'un centième
» vers le zéro ; on prendra définitivement la dernière tem-
» pérature lue. Si au lieu de rester stationnaire ou de se
» relever tant soit peu pendant la minute d'attente, le mer-
» cure baisse davantage, il faut recommencer le contrôle.

»
»

» Une seule correction est indispensable en cryoscopie ;
» c'est la correction du zéro du thermomètre.

»

» Il suffit pour cela de faire un essai cryoscopique avec
» l'eau distillée et de noter le point d'arrêt de la colonne
» mercurielle pendant la congélation. Ce point, étant *inva-*
» *riable* pendant toute la durée de la solidification, est facile
» à constater. Il représente pour l'instrument le *zéro*
» vrai du moment. »

Le matériel qui sert aux essais cryoscopiques est, comme on le voit, des plus restreints : un thermomètre au centième de degré et son agitateur et quelques tubes à essai ; ceux dont je me suis servi ont un diamètre de 0^m.28 et 0^m.26 de longueur, un bouchon de même diamètre ferme l'orifice du tube et fixe en même temps le thermomètre et l'agitateur ; enfin, un mélange réfrigérant : le mélange employé dans la presque totalité de mes essais était formé de sel et de glace

pilée : j'ai quelquefois aussi utilisé celui de sulfate de soude et acide chlorhydrique.

« Il importe dans ces essais de rendre constantes toutes » les variables extérieures : température du réfrigérant, » dimensions de l'éprouvette cryoscopique et *surtout le* » volume du liquide employé : *ce volume ne doit pas être inférieur à 40 ou 50 cc.*; c'est là une condition essentielle », dit M. Winter, « et *c'est pour avoir opéré avec un point de* » surfusion quelconque non rectifié », ajoute-t-il, « et *surtout* » avec de trop faibles quantités de liquide, que beaucoup » d'observateurs ont trouvé pour le lait pur des nombres » variables et assez élevés jusqu'à $-0^{\circ}60$. »

En suivant point par point la technique de M. Winter, on obtient des résultats très concordants, et, en faisant plusieurs essais sur le même lait, les Δ trouvés se confondent.

Le moment le plus délicat de ces opérations est, suivant moi, celui où l'on fait remonter la colonne de mercure de quelques centièmes en l'échauffant avec la main.

Il importe beaucoup, en effet, qu'à ce moment le mercure ne redescende pas de suite, mais il est aussi nécessaire de ne pas faire fondre la totalité de la glace : dans le premier cas, on aurait un point trop bas qui serait dû à la surfusion; dans le second, les choses se passeraient comme si l'on n'avait pas congelé le liquide, et l'opération serait à recommencer. De plus, quand on a une série d'essais à faire, l'échauffement des tubes avec la main produit une sensation désagréable. Je me suis bien trouvé d'employer de l'eau à 20° - 25° dans laquelle on plonge l'éprouvette à sa sortie du mélange réfrigérant : la montée du mercure se fait plus lentement et l'on évite les deux inconvénients signalés plus haut.

Il importe de noter le point de repère obtenu après les phénomènes de surfusion ; ce point est, en effet, très voisin du point cryoscopique vrai, mais jamais au-dessus. L'expérience sera à recommencer (et cela sans changer le liquide du cryoscope) toutes les fois que la colonne de mercure que l'on aura fait remonter de quelques centièmes par échauffement, redescendra au-dessous de ce point quand on refroidira le tube de nouveau.

Quand on est un peu familiarisé avec cette méthode, tout cela ne demande que peu de temps.

MM. PARMENTIER (1) et WINTER (2) ont montré que le point cryoscopique d'un lait est indépendant :

- 1° De l'espèce de l'animal ;
- 2° Du moment de la traite (commencement, milieu, fin) ;
- 3° De l'époque à laquelle elle est effectuée (matin ou soir, été ou hiver).

Sauf dans quelques cas de maladie (mammite, tuberculose), le point cryoscopique oscille entre $-0^{\circ}55$ et $-0^{\circ}56$. Pour un lait non bouilli, par conséquent non concentré, et fourni par un animal sain, un point de congélation de $-0^{\circ}57$ indique presque toujours un état de fermentation avancée. J'ai voulu vérifier ces résultats pour les laits du Puy-de-Dôme, alors que M. H. Imbert les avait vérifiés pour les laits de l'Hérault.

(1) Presse médicale, 4 mars 1903.

(2) Revue internationale des falsifications. nov. 1903, janv. 1904.

Points de congélation des laits d'été

(Juin-Juillet 1904)

VACHES ET CHÈVRES. — *Laits d'une traite complète du matin ou du soir d'un animal unique :*

ANIMAL QUI A FOURNI LE LAIT	N ^{os} D'ORDRE	Point cryosco- pi- que du lait en expé- rience	OBSERVATIONS
VACHES	1	0° 545	Lait du matin.
	2	0° 545	Lait du soir.
	3	0° 550	Lait du matin.
	4	0° 555	—
	5	0° 550	Lait du soir.
CHÈVRES	6	0° 565	Lait du matin.
	7	0° 615	Lait altéré qui n'a pu bouillir sans tourner.

A l'exception du lait de chèvre n° 7, dont le point de congélation — 0°615 est notablement inférieur à la moyenne — 0°555, tous les autres permettent de vérifier les limites étroites entre lesquelles varie le degré cryoscopique, qui est indépendant de l'animal, ainsi que l'a fait observer M. Winter. Le lait de chèvre n° 7 avait subi une fermentation avancée puisqu'il n'a pu bouillir, ce qui explique son point de congélation particulier.

Points cryoscopiques d'un même lait

au commencement, au milieu et à la fin de la traite

Après ces essais sur des laits d'une traite complète, j'ai songé à voir si, comme l'a annoncé M. Winter, le point de congélation restait à peu près constant durant toute la traite,

pour les laits d'hiver. Seuls, des laits de vache ont été soumis à l'expérience. Ces échantillons provenaient soit de la traite du matin, soit de la traite du soir. Pour ces derniers, j'ai soumis à l'expérience seulement les cinquante premiers centimètres cubes extraits.

Nos D'ORDRE	POINTS CRYOSCOPIQUES			OBSERVATIONS
	Commence- ment de la traite	Milieu de la traite	Fin de la traite	
8	0° 543	0° 550	0° 550	Laits du matin.
9	0° 545	0° 550	0° 550	
10	0° 5475	0° 555	0° 550	
11	0° 545	0° 555	0° 550	
12	0° 555	0° 550	0° 550	
13	0° 533	0° 545	0° 550	Vache de 13 ans de race Salers. Vache de 12 ans croisée bretonne et hollandaise
14	0° 545	0° 550	0° 555	
15	0° 535	0° 540	»	Vache qui n'était traite que de temps en temps et jamais à fond pour laisser partir le lait.
16	0° 550	»	»	Laits du soir.
17	0° 535	»	»	
18	0° 545	»	»	
19	0° 543	»	»	
20	0° 540	»	»	

J'ai pu déterminer aussi le point cryoscopique d'un colostrum qui a donné comme point de congélation — 0° 550.

Les résultats pour les laits du matin ou du soir concordent parfaitement avec ceux que M. Winter (1) a trouvés pour les laits de Paris dans les mêmes conditions.

Pour le lait n° 15, il faut remarquer que l'animal qui l'a fourni était prêt à mettre bas. La traite était faite irrégulièrement et jamais à fond.

(1) *Revue internationale des falsifications*, 1905, pag. 158.

Variations du Point Cryoscopique d'un même lait

pendant la Conservation

Un lait conservé dans les conditions ordinaires subit assez rapidement la fermentation, surtout en été, ce qui modifie notablement son point de congélation. Il était important de savoir si la détermination cryoscopique pouvait être effectuée plusieurs heures après la traite.

J'ai donc examiné les mêmes laits 2 heures 1/2 et 11 heures après la traite. Les résultats ont été :

N ^{os} D'ORDRE	Moment de la traite	Point cryosco- pique 2 heures 1/2 après la traite	Point cryosco- pique 11 heures après la traite	OBSERVATIONS
21	Commencement.	0° 555	0° 550	
	Milieu.....	0° 565	0° 555	
	Fin.....	0° 550	0° 560	
22	Commencement.	0° 550	0° 555	— Échantillon perdu
	Milieu.....	»	0° 555	
	Fin.....	0° 550	»	

11 heures après la traite, dans les conditions de température où nous nous sommes trouvés, la détermination cryoscopique pouvait donc être encore effectuée. Mais il n'est pas douteux qu'une fermentation un peu avancée donnerait un Δ trop élevé, ainsi que cela ressort des expériences de M. Winter et de l'examen du lait de chèvre n° 7 : ce temps est du reste plus que suffisant en général, pour la remise de l'échantillon à analyser et l'exécution de l'expérience.

Points de congélation des laits d'hiver

(décembre 1904 à février 1905)

J'ai cru qu'il était bon de montrer que le point de congélation des laits était le même en hiver qu'en été. Sans refaire toutes les opérations précédentes, je me suis assuré que les laits moyens, comme ceux des commencement, milieu et fin de traite, donnaient les mêmes résultats.

Laits complets d'une même vache et laits moyens de plusieurs vaches.

Nos D'ORDRE	Points cryosco- piques des laits mis en expérience	OBSERVATIONS
23	0° 540	Lait complet d'une même vache.
24	0° 540	<i>id.</i>
25	0° 570	Lait complet d'une même vache examiné deux jours après la traite.
26	0° 550	Lait complet d'une même vache.
27	0° 550	<i>id.</i>
28	0° 545	<i>id.</i>
29	0° 550	<i>id.</i>
30	0° 570	<i>id.</i>
31	0° 550	<i>id.</i>
32	0° 575	Cryoscopie deux jours après la traite.
33	0° 545	Laits moyens de plusieurs vaches.
34	0° 550	<i>id.</i>
35	0° 550	Le même lait n° 34 (écrémé).
36	0° 545	Laits moyens de plusieurs vaches.
37	0° 550	<i>id.</i>

Points cryoscopiques d'un même lait

au commencement, au milieu et à la fin de la traite.

N ^{os} D'ORDRE	POINTS CRYOSCOPIQUES			OBSERVATIONS
	Commence- ment	Milieu	Fin	
38	0° 540	0° 5425	0° 545	Traite du matin, vache bretonne.
39	0° 545	0° 550	0° 545	<i>id.</i>
40	0° 550	0° 555	0° 545	<i>id.</i>
41	0° 550	0° 5525	0° 545	Traite du soir, vache de 12 ans, de race Salers.
42	0° 550	0° 545	0° 545	<i>id.</i> vache de 4 ans, lait de 6 mois.
43	0° 545	0° 540	0° 540	<i>id.</i> vache de 7 ans.
44	0° 550	»	0° 550	Traite du matin.
45	0° 560	»	0° 5575	<i>id.</i>

Les résultats précédents sont identiques à ceux obtenus en *été* et sont compris dans les limites indiquées par M. Winter. Le lait n° 32 s'écarte cependant un peu de la normale, mais ce lait n'a été cryoscopé que deux jours après la traite, et quoique ne coagulant pas à l'ébullition, il est évident qu'il avait subi déjà un commencement de fermentation.

Nous signalerons en passant qu'un lait concentré soit par ébullition à l'air libre, soit par tout autre moyen, subira des modifications au point de vue cryoscopique : son Δ s'abaissera. Dans la pratique, on n'a presque jamais à envisager ce cas particulier : le vendeur n'ayant aucun intérêt à réduire le volume de sa marchandise.

Nous avons, dans les essais que nous venons de relater, opéré sur des *laits de tous âges*, depuis le colostrum jusqu'au lait fourni par une vache prête à mettre bas. L'âge des

animaux variait de 3 à 13 ans et au-dessus. La *nourriture* était aussi différente que possible. Les propriétaires dont nous avons mis la complaisance à contribution, étant assez nombreux, la choisissaient chacun suivant ses ressources et ses besoins.

Certains animaux n'étaient employés à aucun *travail*, d'autres étaient astreints journellement aux travaux les plus pénibles.

Des *races diverses* sont aussi représentées. L'*époque de l'année*, les *phases* et le *moment de la traite* sont intervenus. Et de tous ces facteurs capables de faire varier la densité, le beurre, etc., aucun n'est venu modifier sensiblement le point cryoscopique.

L'écémage du lait ne change pas non plus le Δ , qui a été de 0°55 avant et après écémage partiel (n^{os} 34 et 35). Cette méthode n'est donc applicable qu'à la recherche du mouillage.

III

DÉVIATION RÉFRACTOMÉTRIQUE DES LAITS

DU PUY-DE-DOME

MM. Villiers et Bertault ont indiqué un autre moyen de détermination du mouillage d'un lait, basé sur la constance de la déviation réfractométrique du petit lait. Cette déviation oscillerait entre 38.5 et 45 divisions de l'oléoréfractomètre de F. Jean et Amagat.

Le petit lait est préparé en ajoutant un demi-volume d'acide acétique dilué au centième et portant le mélange un instant à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant; on filtre après refroidissement. Les résultats correspondant aux substances dissoutes dans le petit lait non dilué, sont obtenus d'après la formule :

$$R = \frac{3}{2} \left(D - \frac{d-d'}{3} - d' \right)$$

dans laquelle D est la déviation lue, d la déviation observée avec une solution d'acide acétique à 1 %, d' la déviation due à l'eau.

J'ai vérifié ces résultats pour les laits du Puy-de-Dôme en opérant : 1° sur des laits moyens, 2° sur des laits de commencement, milieu et fin de traite.

Laits moyens d'une même vache ou de plusieurs vaches

N ^{os} D'ORDRE	VALEUR DE R	OBSERVATIONS
1	39.50	Laits d'une vache unique.
2	40.24	
3	41.00	
4	40.50	
5	42.50	
6	40.50	
7	40.50	
8	40.50	Lait moyen de plusieurs vaches.
9	40.50	
10	41.25	
11	40.50	
12	40.50	
13	40.50	
14	42.50	

Laits du commencement, milieu et fin de traite

N ^{os} D'ORDRE	VALEUR DE R			OBSERVATIONS
	Commence- ment	Milieu	Fin.	
15	39.50	39.50	38.00	Traite du matin, vache de race bre- tonne.
16	33.50	41.00	41.00	Traite du soir, vache de race Salers.
17	39.50	41.00	39.50	Traite du soir, vache de 4 ans.
18	41.00	39.50	38.25	Traite du soir, vache de 7 ans.
19	41.00	42.50	42.50	Traite du matin.
20	41.00	42.50	41.50	Traite du matin.

La déviation moyenne de ces laits est sensiblement égale à 40 divisions, et, sauf pour le lait n° 16, dont la déviation donnée par le commencement de la traite est inférieure aux chiffres minimum indiqués par M. Villiers, tous les résultats

sont parfaitement compris dans les limites admises par cet auteur.

Le procédé, tel qu'il a été indiqué par MM. Villiers et Bertault, et qui nous a servi pour les déterminations ci-dessus, est assez long : il nécessite une série d'opérations et de calculs dans lesquels une erreur peut se glisser facilement. Le calcul peut être abrégé si, au lieu de laisser l'appareil réglé au zéro qui correspond à la déviation normale de l'huile type, on le règle au zéro de la division supérieure avec l'eau distillée dans les cuves intérieures et extérieures, et si l'on fait une solution d'acide acétique ayant une déviation égale à trois divisions, ce qui correspond assez exactement à une dilution de 1 %, on peut se servir de la formule bien simple :

$$R = \frac{3}{2} (R' - 1)$$

dans laquelle R' représente le chiffre lu quand l'appareil contient le petit lait dans la cuve intérieure et l'eau distillée dans la cuve extérieure. R représente la déviation correspondant aux matières dissoutes dans le petit lait non dilué.

Les opérations peuvent être aussi simplifiées : quand on a un certain nombre d'échantillons à examiner à la fois, l'on peut, *sans changer les résultats obtenus*, préparer le petit lait dans des flacons à fermeture hermétique, au lieu des ballons employés par M. Villiers, et mettre toute la série à l'autoclave pendant quelques minutes à 100°-105°.

M. Denigès a indiqué un procédé pour l'obtention du petit lait à froid à l'aide du métaphosphate de soude et des acides acétique ou chlorhydrique. La coagulation des matiè-

res albuminoïdes est alors plus complète ; cette manière de faire peut être appliquée à la réfractométrie

Nous avons préparé les solutions suivantes :

1° Métaphosphate de soude.....	60 gr.
Eau distillée.....	1000 gr.

La déviation était de 30 divisions.

2° Acide chlorhydrique concentré...	200 gr.
Eau distillée.....	800 gr.

La déviation était de 64,5 divisions.

3° Acide acétique cristallisable.....	120 gr.
Eau distillée.....	880 gr.

La déviation était de 33 divisions.

A 20 cc. de lait, nous avons ajouté :

5 cc. de solution de métaphosphate et après agitation ;

5 cc. de solution d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique.

Après nouvelle agitation, on filtre.

Le petit lait ainsi obtenu filtre très rapidement, il est très limpide, tandis que celui obtenu par l'acide acétique étendu seul filtre bien plus lentement et n'est presque jamais absolument limpide par suite de la présence d'une petite quantité de matières albuminoïdes en suspension ; ce léger trouble n'empêche pas cependant la lecture.

Par suite de cette coagulation plus complète, les résultats obtenus sont un peu plus faibles que ceux indiqués par M. Villiers, tout en restant constants entre eux. Ainsi un lait ayant une déviation égale à 40.5 donne, tous calculs faits, 39.75 (ce chiffre est assez rapproché) avec

l'acide acétique et le métaphosphate, et 36.375 avec l'acide chlorhydrique et le métaphosphate. Ces deux dernières méthodes ont l'avantage de la rapidité qui est décuplée. Le calcul de la déviation avec les solutions 1 et 2 devient :

$$R' = \frac{3}{2} \left[40 - \left(\frac{64.5}{6} + \frac{30}{6} \right) \right] = 36.375$$

40 est le nombre de divisions correspondant à un petit lait dilué par l'acide chlorhydrique étendu et la solution de métaphosphate de soude ; $\frac{64.5}{6}$ a $\frac{30}{6}$ le nombre de divisions correspondant à la quantité d'acide chlorhydrique et métaphosphate de soude, qui intervient dans le mélange.

La déviation de l'eau distillée étant nulle, l'appareil étant réglé au zéro comme nous l'avons dit, disparaît du calcul.

Si l'on emploie l'acide acétique et le métaphosphate, nous aurons de même pour une déviation lue $= 37$:

$$R'' = \frac{3}{2} \left[37 - \left(\frac{33}{6} + \frac{30}{6} \right) \right] = 39.75$$

Tandis que l'écémage ne change pas le point cryoscopique, il augmente la déviation réfractométrique.

Il est évident, en effet, que, *opérant sur un volume de lait déterminé*, le lait privé de son beurre contiendra une plus forte proportion de matières dissoutes que le lait intégral.

Nous avons prélevé par simple décantation environ 10 % de crème sur un lait, vingt-quatre heures après la traite.

Le lait intégral avait une déviation $R = 40.5$.

Le même lait ainsi écrémé avec une déviation $R = 45.3$,

Les conséquences de ce fait seraient donc qu'un lait riche en beurre aurait une déviation inversement proportionnelle au volume de ce beurre ; mais la théorie des compensations émise par M. Winter pour le point de congélation peut ici aussi rétablir l'équilibre dans une certaine mesure : cependant *d'une façon générale*, nous avons observé que les laits riches en matière grasse ont une déviation plus faible que les laits pauvres, comme le montre le tableau des laits analysés page 34.

Un lait écrémé pourrait donc, par le mouillage, être ramené à sa déviation normale. Nous verrons aussi que, de même que la cryoscopie, la réfractométrie peut être mise en défaut par l'addition, à un lait mouillé, de substances particulières.

Il est assez difficile d'évaluer avec précision les fractions de deux divisions consécutives : j'ai été souvent hésitant pour apprécier $\frac{1}{10}$, $\frac{2}{10}$ ou $\frac{3}{10}$, soit avec le thermomètre, soit avec le réfractomètre. Il peut y avoir de ce fait entre deux expérimentateurs des différences pouvant aller jusqu'à $\frac{1}{3}$ de centième de degré du thermomètre ou $\frac{1}{3}$ de division du réfractomètre, et, pour ce dernier, le calcul qui intervient, augmente de moitié l'erreur de lecture que l'on peut avoir commise. Ces écarts sont toutefois peu importants, et, en pratique, négligeables.

L'on peut donc affirmer que tout lait ayant une déviation inférieure à 38 divisions (procédé Villiers), ou supérieure à 42,5 est un lait fraudé. Quand on emploie le procédé au métaphosphate de soude, ces limites sont 37,25 et 41,75 avec l'acide acétique et 33,875 et 38,375 avec l'acide chlorhydrique.

IV

COMPARAISONS ENTRE LES INDICATIONS PHYSIQUES ET LES DONNÉES CHIMIQUES D'UNE ANALYSE DE LAIT

Les influences de race, d'individualité, de nourriture, etc., ne modifient pas les résultats cryoscopiques et réfractométriques. L'analyse chimique montre combien ces mêmes influences éloignent les proportions de la plupart des éléments de la moyenne adoptée en général pour chacun, le beurre et l'extrait en particulier.

Dans les exemples qui vont suivre, ont été choisis à dessein des animaux très différents comme race et comme entretien ; aussi les écarts entre la quantité de beurre du lait n° 6 et du lait n° 1, par exemple, sont-ils énormes ; la quantité d'extrait suit les mêmes proportions. La vache n° 1, de race bretonne, était soumise à une alimentation toute particulière.

La densité varie de 1026 à 1037, soit un écart de 11 unités ; le lactose, qui est considéré comme la plus régulière des données chimiques, varie de 34 gr. 32 à 52 gr. 85 par litre, soit une différence de plus de 18 grammes par litre. Au milieu de ces divergences, la fixité du point cryoscopique et de la déviation réfractométrique devient plus saisissante.

ordre N°	MOMENT de la traite	DENSITÉ à 15°	EXTRAIT par 1.000 cc.	BEURRE par 1.000 cc.	CRINDRES par 1.000 cc.	LACTOSE par 1.000 cc.	CASÉINE par 1.000 cc.	POINT de CONGÉLATION	DÉVIATION réfrac- tométrique
1	Commencement	1035	136.54	35.20	6.50	44.56	50.28	0° 54	39.5
	Milieu.....	1032	171.64	68.11	7.11	46.00	52.42	0° 54.25	39.5
	Fin.....	1036	225.00	130.01	4.85	38.36	52.44	0° 545	38
2	Commencement	1036	140.61	61.53	5.47	34.32	39.28	0° 55	33.5
	Milieu.....	1035	147.64	43.95	7.94	44.40	51.35	0° 55.25	41
	Fin.....	1034	161.62	53.88	7.02	43.05	57.67	0° 545	41
3	Commencement	1034	146.21	49.63	6.91	46.85	42.78	0° 55	39.5
	Milieu.....	1035	144.70	45.20	6.61	46.68	46.21	0° 545	41
	Fin.....	1030	161.71	75.28	5.98	44.71	35.74	0° 545	39.5
4	Commencement	1035	109.42	40.50	6.40	47.75	44.77	0° 545	41
	Milieu.....	1031	152.36	54.37	5.60	44.09	38.32	0° 540	39.5
	Fin.....	1029	149.67	66.02	5.70	44.40	33.55	0° 535	38.25
5	Commencement	»	»	»	»	»	»	»	»
	Milieu.....	1036	139.33	38.06	7.99	45.00	48.28	0° 575	42.5
	Fin.....	»	»	»	»	»	»	»	»
6	Commencement	1036	113.20	16.05	7.52	46.69	44.96	0° 545	41
	Milieu.....	1037	126.80	23.50	7.54	52.85	42.91	0° 550	42.5
	Fin.....	1035	155.20	51.56	7.22	51.19	45.23	0° 515	42.5
7	Commencement	1035	125.20	28.70	6.33	51.22	39.05	0° 55	41
	Milieu.....	1034	139.50	43.25	7.33	52.50	36.42	0° 555	42.5
	Fin.....	1032	142.80	51.03	7.39	50.10	34.28	0° 545	41.5

Les limites de Δ sont $-0^{\circ}545$ et $-0^{\circ}575$, celles de R sont 38 et 43,5 ; ces chiffres sont donc sensiblement constants, exception faite du n° 2, qui a donné comme déviation réfractométrique 33,5, résultat qui a été trouvé une seule fois et que j'ai déjà mentionné page 24.

Si nous laissons de côté le lait n° 5, dont le point cryoscopique un peu bas $\Delta = -0^{\circ}575$, est dû à un commencement de fermentation, nous voyons que l'écart des deux points cryoscopiques extrêmes n'est que de une unité et demie, le centième de degré étant pris pour base. Pour la déviation réfractométrique, l'écart va de 38 à 42,5, soit 4 divisions $1/2$.

Les méthodes physiques ne sont pas infailibles ; elles ne sauraient se substituer à l'analyse chimique. Pour la réfractométrie, j'ai constaté qu'un lait pouvait être écrémé et ramené à sa déviation normale par addition d'eau (telle la densité ; la cryoscopie est plus radicale, elle ne donne aucune indication sur l'écémage, mais elle décélèra sûrement le simple mouillage. Il faudra toujours les compléter par un dosage du beurre.

V

INFLUENCE DU MOUILLAGE SUR LE DEGRÉ CRYOSCOPIQUE ET LA DÉVIATION RÉFRACTOMÉTRIQUE DES LAITS

a) *Mouillage simple*. — Quand on ajoute de l'eau à un lait, son Δ se relève vers le 0, sa déviation réfractométrique diminue. Si on admet que ces variations sont proportionnelles à la quantité d'eau ajoutée, le graphique du mouillage sera représenté par une ligne droite, et le calcul en sera fait par les deux formules suivantes :

$$E = V \frac{0.55 - \Delta}{0.55} \text{ pour la cryoscopie (1),}$$

$$E = V \frac{40 - R}{40} \text{ pour la réfractométrie,}$$

dans lesquelles E représente le volume d'eau contenu dans le volume V de lait examiné, 0°55 et 40 correspondent aux moyennes cryoscopique et réfractométrique d'un lait intégral, Δ le point cryoscopique du lait examiné et R sa déviation réfractométrique.

(1) Formule de Winter.

Le nombre 40 devra être remplacé par 35^d875 ou 39^d25, si le petit lait est préparé avec le métaphosphate de soude et l'acide chlorhydrique ou acétique.

$$E = V \frac{35.875 - R}{35,875} \text{ avec l'acide chlorhydrique et métaphosphate de soude.}$$

$$E = V \frac{39,25 - R}{39,25} \text{ avec l'acide acétique et métaphosphate de soude.}$$

Ces formules ne sont évidemment pas absolues, mais elles sont suffisantes, et l'écart qui peut être constaté est compris dans les limites mêmes des moyennes cryoscopiques et réfractométriques

Si l'on effectue des mouillages gradués sur un lait, de 10 en 10 pour cent par exemple, on s'aperçoit que les résultats obtenus sont sensiblement en progression arithmétique, démontrant ainsi l'exactitude des formules précitées. M. E. Carlinfanti (1) a trouvé un relèvement du point cryoscopique de 0°05 à 0°065 pour chaque addition d'eau de 10 %. Dans les recherches que j'ai faites, j'ai constaté que la différence du point cryoscopique entre deux mouillages consécutifs, faits de 10 en 10 %, était assez voisine de 0°06, et celle des déviations réfractométriques par la méthode de Villiers, de 4 divisions.

(1) La Cryoscopie et l'analyse du lait, 1897.

MOUILLAGES effectués	POINTS cryoscopiques Δ	DÉVIATION réfrac- tométrique R	CALCUL du mouillage pour Δ	CALCUL du mouillage pour R	CALCUL du mouillage par moyenne des deux méthodes
Eau.... 0 Lait.... 100	0°545	40.5	»	»	»
Eau.... 5 Lait.... 95	0°515	38.70	6.3	3.25	4.77
Eau.... 10 Lait.... 90	0°485	36.75	11.8	8.12	9.96
Eau.... 20 Lait.... 80	0°425	32.4	22.7	19.	20.85
Eau.... 30 Lait.... 70	0°365	28.5	33.6	28.75	31.17
Mouillage sur un autre lait					
Eau.... 0 Lait.... 100	0°55	40.5	»	»	»
Eau.... 20 Lait.... 80	0°44	32.1	50	19.75	19.87
Eau.... 40 Lait.... 60	0°325	24.	40.9	40.	40.45
Eau.... 50 Lait.... 50	0°265	19.5	51.8	51.25	51.52
Eau.... 60 Lait.... 40	0°22	16.5	60.	58.75	59.37
Eau.... 70 Lait.... 30	0°165	12.	70.	70.	70.
Eau.... 80 Lait.... 20	0°115	8.25	79.	79.37	79.18
Eau.... 90 Lait.... 10	0°065	4.12	88.1	89.7	88.9

Il est inutile d'insister sur les variations de la densité, du poids de l'extrait, du beurre, etc., par litre de lait, qui ont été fréquemment indiquées dans des conditions identiques à celles qui sont relatées ici. Mais, même en ne considérant que la variation de poids du lactose par litre de lait que l'on

admet comme l'élément le plus constant, il ressort de l'inspection de nos analyses que la proportion de ce corps varie de 34 gr. 32 à 52 gr. 85 : l'écart est de 18 gr. 53, tandis que le point cryoscopique a varié de $-0^{\circ}54$ à $-0^{\circ}555$ et la déviation réfractométrique de 38 à 42.50 divisions, soit un écart maximum de $0^{\circ}015$ pour les résultats cryoscopiques et de 4.5 divisions pour les déviations réfractométriques.

L'on peut donc établir une moyenne prêtant moins à la discussion que la moyenne même du lactose qui a été si souvent et à si justes titres critiquée. Les conclusions sur le mouillage, établies par cryoscopie ou réfractométrie, seront donc moins sujettes à critique que celles établies par la méthode chimique. Le plus, les deux procédés physiques se prêtent un mutuel appui, ainsi que l'avait laissé prévoir M. Winter (1), bien qu'il y ait un léger écart entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques, et l'on pourra se prononcer à partir d'un mouillage à 5 %.

b) *Mouillage avec des solutions de point cryoscopique et de déviation réfractométrique quelconques.* — Un fraudeur peu au courant des questions qui viennent d'être traitées songera par exemple à élever le point cryoscopique du lait par addition d'une solution quelconque afin de ramener le point cryoscopique à sa valeur normale par addition d'eau. J'indique ci-après les résultats fournis par des laits ainsi grossièrement falsifiés.

1) Revue internationale des falsifications, 1903, p. 153.

Solution de Lactose à 10 %

Lait intégral $\Delta = - 0.545$ $R = 40.5$

Nos D'ORDRE	Quantité de solution ajoutée p.‰	Point cryoscopique Δ	Déviati on réfrac- tométrique R	OBSERVATIONS
1	5	0.545	40.5	Saveur normale. Δ et R normaux.
2	10	0.550	42	Saveur normale. Δ et R normaux.
3	20	0.555	43.5	Saveur sucrée. Δ normal. R trop élevée.
Solution de sucre à 10 %				
4	5	0.545	41.25	Saveur normale Δ et R normaux.
5	10	0.5525	42.3	Saveur normale. Δ normal. R suspecte
6	20	0.56	45	Saveur sucrée. Δ normal. R trop élevé.

La seule falsification pratique consisterait donc en addition de lactose permettant impunément un mouillage à 10 % ; déjà un mouillage à 20 % serait indiqué par la saveur sucrée et une déviation trop élevée. Avec une solution à 10 % de saccharose le lait deviendrait suspect déjà à 10 %, et par dosage de la matière réductrice avant et après inversion on se prononcerait sûrement.

Solution de chlorure de sodium à 0 gr. 9 %

Lait intégral $\Delta = 0^{\circ}545$ $R = 40.5$

N ^{os} D'ORDRE	QUANTITÉ de solution ajoutée %	POINT cryoscopique Δ	DÉVIATION réfrac- tométrique R	OBSERVATIONS
7	5	0.555	39	Saveur normale. Δ normal. R normal.
8	10	0.55	37.2	Saveur normale. Δ normal. R trop faible.
9	20	0.565	33	Saveur salée. Δ suspect. R trop faible.

Ce mouillage, possible à 10 % au point de vue cryoscopique, ne l'est plus au point de vue réfractométrique ; par ce dernier procédé, le calcul du mouillage sera fait assez approximativement.

Solution de glycérine à 2 %

Lait intégral $\Delta = 0^{\circ}55$ $R = 40.5$

N ^{os} D'ORDRE	QUANTITÉ de solution ajoutée %	POINT cryoscopique Δ	DÉVIATION réfrac- tométrique R	OBSERVATIONS
10	5	0 545	39	Saveur normale. Δ normal. R normale.
11	10	0.535	37.5	Saveur normale. Δ trop faible. R trop faible.
12	20	0.52	34.5	Saveur normale. Δ trop faible. R trop faible.

Le calcul du mouillage sera évidemment faux, mais l'attention du chimiste aura été mise en éveil par cette anomalie. Un seul mouillage serait possible, celui à 5 %. La limite est bien étroite et peu faite pour tenter la fraude.

Solution de formaline (aldéhyde formique 40 %) à 3 %

$$\text{Lait intégral } \Delta = 0.55 \text{ R} = 40.5$$

N ^{os} D'ORDRE	QUANTITÉ de solution ajoutée %	POINT cryoscopique Δ	DÉVIATION réfrac- tométrique R	OBSERVATIONS
13	5	0.57	39	Odeur peu sensible. Saveur normale. Δ suspect. R normale.
14	10	0.595	37.5	Odeur et saveur de formol. Δ trop bas. R trop faible. Coagulum aggloméré en masse.
15	20	0.65	33	Odeur et saveur de formol. Δ trop bas R trop faible Coagulum aggloméré en masse.

Le calcul du mouillage par le réfractomètre sera assez exact.

Solution de bicarbonate de soude à 1,25 %.

Lait intégral $\Delta = 0^{\circ}55$ R = 40,5

N ^{os} D'ORDRE	QUANTITÉ de solution ajoutée ‰	POINT cryoscopique Δ	DEVIATION réfrac- tométrique R	OBSERVATIONS
16	5	0,545	39	Saveur normale. Δ et R normaux.
17	10	0,55	37,5	Saveur légèrement alcaline. Δ normal. R trop faible.
18	20	0,5525	34,5	Saveur alcaline. Δ normal. R trop faible.

La concentration de ces solutions a été choisie d'après les indications de divers auteurs.

c) *Mouillage avec des solutions isotoniques.* — Le mouillage des laits avec de telles solutions serait beaucoup plus habile, et nous avons songé, avec M. H. Imbert, à chercher quels seraient les résultats comparatifs obtenus par les deux méthodes étudiées ici. Voici les solutions que nous avons effectuées :

Lactose	25 55	Eau distillée	260 $\Delta = 0^{\circ}555$
Sucre	25	—	268 $\Delta = 0^{\circ}55$
Formaline	4.53	—	261 $\Delta = 0^{\circ}545$
(Formol à 40 %)			
Chlorure de sodium ..	2'278	—	250 $\Delta = 0^{\circ}545$
Bicarbonate de soude.	3 266	—	250 $\Delta = 0^{\circ}55$
Glycérine à 30°	6.66	—	250 $\Delta = 0^{\circ}545$

Ces chiffres sont assez suggestifs et montrent quelle pré-

cision il faudra au fraudeur pour ne pas s'égarer, quand il voudra dépister la cryoscopie.

Dans la nouvelle série de déterminations que nous avons faite avec ces solutions, nous désignons par R la déviation réfractométrique par le procédé Villiers, par R' la déviation réfractométrique du petit lait obtenu à froid avec le métaphosphate de soude et l'acide acétique, par R'' celle du petit lait avec métaphosphate et acide chlorhydrique.

Mouillage avec une solution de lactose

$$\Delta = 0^{\circ}555$$

N ^{os} D'ORDRE	QUANTITÉ de solution pour 100 cc. du mélange	POINT de congélation	DÉVIATION réfractométrique du petit lait à l'acide acétique	DÉVIATION réfractométrique du petit lait avec métaphosphate et acide acétique
1	0	0° 545	41° 25	39° 75
2	10	0° 545	42° 30	40° 50
3	20	0° 555	43° 5	41° 25
4	30	0° 555	45° 0	43° 05

Un mouillage à 10 % passerait seul inaperçu à l'essai réfractométrique. L'analyse chimique serait aussi impuissante à déceler cette fraude que l'analyse physique. Avec un lait contenant le minimum généralement admis de lactose, 30 ‰, on trouverait 36 gr. 82 par litre et un lait à 40 ‰ contiendrait 45 gr. 82, nombres compris dans les limites admises. Au contraire, par le mouillage à 20 %, la déviation réfractométrique est anormale, tandis que pour la quantité de lactose contenue dans un lait dont la richesse en lactose aurait été préalablement de 30 et 40 ‰ on trou-

verait respectivement 43 gr. 64 et 51 gr. 64; ce qui conduirait à considérer ce lait comme riche en lactose.

Mouillage avec une solution de sucre

$$\Delta = 0^{\circ}55$$

N ^{os} D'ORDRE	QUANTITÉ de solution pour 100 cc. du mélange	POINT de congélation	DÉVIATION réfractométrique du petit lait à l'acide acétique	DÉVIATION réfractométrique du petit lait avec métaphosphate et acide acétique
5	0	0° 545	41.25	39.75
6	10	0° 545	42.	40.50
7	20	0° 550	43.20	41.70
8	30	0° 550	43.80	42.75

Comme pour le lactose, le seul mouillage qui passerait inaperçu à la cryoscopie et à la réfractométrie serait le mouillage à 10 % avec une déviation réfractométrique presque maxima, qui permettrait de songer à l'addition de sucre; la teneur de 1 % de sucre serait décelée par l'analyse chimique.

Les deux solutions précédentes augmentent la déviation réfractométrique.

Mouillage avec une solution de glycérine

$$\Delta = 0^{\circ}545$$

N ^{os} D'ORDRE	QUANTITÉ de solution pour 100 cc. du mélange	POINT de congélation	DÉVIATION réfractométrique du petit lait à l'acide acétique	DÉVIATION réfractométrique du petit lait avec métaphosphate et acide acétique
9	0	0° 550	40° 5	39° 45
10	10	0° 550	37° 5	36° 6
11	20	0° 552	34° 5	33° 75
12	30	0° 550	31° 5	30° 75

Mouillage avec une solution de $\text{CO}^3\text{NaH} \Delta = 0^{\circ}550$

N ^{os} D'ORDRE	QUANTITÉ de solution pour 100 cc. du mélange	POINT de congélation	DÉVIATION réfractométrique du petit lait à l'acide acétique	DÉVIATION réfractométrique du petit lait avec métaphosphate et acide acétique
13	0	0.550	40.5	39.45
14	10	0.545	37.2	35.25
15	20	0.543	33.3	32.25
16	30	0.540	30.00	29.25

Mouillage avec une solution de $\text{NaCl} \Delta = 0^{\circ}545$

17	0	0.550	40.5	39.45
18	10	0.550	37.2	35.40
19	20	0.545	33.75	32.25
20	30	0.550	30.00	29.25

Mouillage avec une solution de formol $\Delta = 0^{\circ}545$

N ^{os} D'ORDRE	QUANTITÉ de solution pour 100 cc. du mélange	POINT de congélation	DÉVIATION réfractométrique du petit lait à l'acide acétique	DÉVIATION réfractométrique du petit lait avec PO^3Na et $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$	DÉVIATION réfractométrique du petit lait avec PO^3Na et HCl
21	0	0.550	40.5	38.95	36.37
22	10	0.550	36.75	35.25	33.37
23	20	0.550	33.00	31.50	30.52

Une première indication se dégage de ces résultats : lorsque des deux données cryoscopique et réfractométrique la première seule est exacte, c'est que le mouillage a été fait avec une solution isotonique.

En second lieu, des différentes solutions dont l'emploi est

indiqué précédemment, les deux premières augmentent la déviation réfractométrique, tandis que les quatre dernières la diminuent. De plus, en calculant le mouillage sans tenir compte des corps dissous, on commettrait une erreur bien faible. Si on compare en effet les résultats obtenus après mouillages simples à ceux qui sont fournis par le mouillage avec de telles solutions, on verra qu'ils sont très voisins.

MOUILLAGE	DÉVIATION réfractomètr. pour mouillage simple	DÉVIATION réfractomètr. avec glycérine $\Delta = 0.545$	DÉVIATION réfractomètr. avec CO^2NaH $\Delta = 0.550$	DÉVIATION réfractomètr. avec NaCl $\Delta = 0.545$	DÉVIATION réfractomètr. avec formol $\Delta = 0.545$
5 %	38.7	»	»	»	»
10 »	36.75	37.50	37.20	37.20	36.75
20 »	32.40	34.50	33.3	33.75	33.00

L'erreur commise sera favorable à la fraude Il convient d'ajouter que, parmi les corps servant à cette pratique, quelques uns, tels que le sucre et le formol, seraient faciles à retrouver. Ici encore, conformément à l'idée de M. Winter, les deux méthodes physiques se prêtent un mutuel appui.

d) *Mouillage avec des solutions de déviation réfractométrique égale à la déviation du petit lait* — Il y avait lieu de se demander ce que deviendrait la constante cryoscopique en mouillant un lait normal avec une solution de déviation réfractométrique 40. Pour cela nous avons fait les solutions suivantes :

Lactose.....	78°40	Eau distillée	100	R = 40 divisions
Sucre.....	78°14	—	100	R = 40 —
Formaline..	26°66	—	100	R = 40 —

NaCl.....	6 ^{gr} 375	Eau distillée	100	D = 40 divisions
CO ³ NaH.....	7 ^{gr} 975	—	100	D = 40 —
Glycérine....	9 ^{gr} 425	—	100	D = 40 —

Lait Δ = 0°550 R = 40.5 R' = 39.75 R'' = 36.375

Mouillage avec une solution de lactose R = 40

N ^o D'ORDRE	QUANTITÉ de solution pour 100 cc. du mélange	POINT cryoscopique	DÉVIATION réfractométrique du petit lait avec CH ³ CO ² H	DÉVIATION réfractométrique du petit lait avec PO ³ Na + CH ³ CO ² H	DÉVIATION réfractométrique du petit lait avec PO ³ Na + HCl
24	10	0.535	40.5	39.75	36.375
25	20	0.515			
26	30	0.505			

Mouillage avec une solution de saccharose D = 40

27	10	0.535	40.5	39.75	36.375
28	20	0.515			
29	30	0.5025			

Une légère addition de ces solutions à un lait fait donc tomber le degré cryoscopique, mais le calcul du mouillage serait faux.

Mouillage avec une solution de glycérine $R = 40$

N ^{os} D'ORDRE	QUANTITÉ de solution pour 100 cc.	POINT cryoscopique	DÉVIATION réfractométrique du petit lait avec $\text{CH}^3\text{CO}^3\text{H}$	DÉVIATION réfractométrique du petit lait avec PO^3Na + $\text{CH}^3\text{CO}^3\text{H}$	DÉVIATION réfractométrique du petit lait avec $\text{PO}^3\text{Na} + \text{HCl}$
30	10	0.695	40.5	39.75	36.375
31	20	0.840			
32	30	0.985			

Mouillage avec une solution de CO^3NaH $R = 40$

33	10	0.815	40.5	39.45	36.375
34	20	1.100			
35	30	1.340			

Mouillage avec une solution de NaCl $R = 40$

36	10	0.91	40.5	39.75	36.375
37	20	1.215			
38	30	1.535			

Mouillage avec une solution de Formol $R = 40$

39	10	1.205	40.5	39.75	36.375
40	20	1.845			

Ainsi parmi les substances qui ont été passées en revue, les unes, le lactose et le saccharose, abaissent sensiblement le point de congélation, tandis que les autres, glycérine, bicarbonate de soude, chlorure de sodium, formol, l'abaissent d'une façon considérable.

Donc, pour le cas d'un lait de déviation réfractométrique normale et de point de congélation anormale, la conclusion

imposée par les résultats précédents serait un mouillage avec une solution de déviation réfractométrique égale à celle du lait. Mais l'indication du mouillage est dans ce cas beaucoup plus nette que lorsqu'il s'agit de cette fraude par une solution isotonique.

L'addition de la solution de formol est inutilisable, tant à cause de l'abaissement considérable du point de congélation qui atteint déjà la valeur $-1^{\circ}205$ pour un mouillage de 10 % que par l'odeur caractéristique dégagée par le lait.

Les solutions de chlorure de sodium, de bicarbonate de soude, de glycérine, tout en déterminant un abaissement moins considérable, mais encore très appréciable, dénatureraient complètement le goût du lait. De tels laits pourraient, à la rigueur être confondus avec des laits dont la traite a été faite depuis un nombre d'heures assez élevé, mais ils s'en distingueraient par leur inaltérabilité à l'ébullition : la recherche chimique de corps étrangers serait facile en raison de la quantité introduite.

Le mouillage avec les solutions de lactose et de saccharose ne modifierait pas le goût du lait, mais atteindrait d'une façon notable l'indication cryoscopique.

e) *Mouillage avec des solutions de point cryoscopique $0^{\circ}550$ et de déviation réfractométrique 40.* — Il reste à examiner le cas où le fraudeur, suffisamment au courant des procédés analytiques, songerait à employer de telles solutions pour mettre les deux méthodes physiques en défaut. Si l'on se rapporte à l'action exercée sur la déviation réfractométrique par les solutions de point cryoscopique $0^{\circ}550$, on constate que les unes, lactose et saccharose, augmentent la déviation réfractométrique; les autres, glycérine, bicarbonate de soude,

chlorure de sodium, formol, la diminuent. Un mélange fait dans des proportions faciles à déterminer de deux des substances appartenant à deux groupes différents, possédera un point cryoscopique $0^{\circ}550$ et une déviation réfractométrique 40.

Le tableau ci-dessous indique les proportions de certaines de ces solutions, donnant un mélange $\Delta = 0,550$ et $D = 40$:

J	{	Solution n° 2, en poids	3 parties.
		— n° 5 —	1 —
II	{	— n° 2 —	3.045
		— n° 4 —	1.00
III	{	— n° 2 —	2.56
		— n° 6 —	1.00
IV	{	— n° 2 —	3.02
		— n° 4 —	0.50
		— n° 5 —	0.50
V	{	— n° 2 —	8.61
		— n° 4 —	1.00
		— n° 5 —	1.00
		— n° 6 —	1.00

Le mouillage d'un lait dans des proportions quelconques, avec ces solutions, fournira un liquide de point cryoscopique $0,550$ et de déviation réfractométrique 40.

La pratique d'une telle fraude ne peut être, du reste, qu'à la disposition d'un petit nombre de fraudeurs instruits et rompus aux manipulations chimiques. Il n'est pas douteux, ainsi que le dit M. Parmentier, que « le mouillage dangereux est celui de la rue par les garçons livreurs ». Les derniers cas examinés ici seront très particuliers et, il faut l'espérer, assez rares, à moins que des commerçants peu scrupuleux ne lancent dans le commerce des mélanges de substances des-

tinées à masquer le mouillage. La chose n'est pas impossible. Il paraît à peu près certain qu'une pratique malhonnête analogue se fait actuellement avec des corps gras destinés à être ajoutés au lait, probablement pour masquer un écrémage. A ce point de vue, les résultats précédents prennent de l'importance.

Mais il est probable qu'une solution, satisfaisant à la fois les constantes cryoscopiques et réfractométriques, présenterait une résistivité électrique anormale. L'attention du chimiste serait ainsi mise en éveil. Il faudrait songer alors à une falsification possible, mettant à la fois en défaut toutes les méthodes physiques : ce serait aller un peu loin. Du reste, ce sont là des questions à l'étude dans le laboratoire de M. Imbert.

VI

CONCLUSIONS

En raison des contestations qui se sont produites au sujet du point de congélation du lait et du vœu émis par M. Villiers, de vérifier la constance de la déviation réfractométrique des laits de diverses régions de France, j'ai songé à reprendre la question pour les laits du Puy-de-Dôme.

L'expérience conduit aux conclusions suivantes :

1° Les points de congélation des laits du Puy-de-Dôme déterminés par la technique de Winter confirment les faibles variations indiquées par ce dernier. Ils oscillent entre — 0°54 et — 0°56. C'est seulement dans des cas très particuliers qu'ils s'abaissent au-dessous ou s'élèvent au-dessus de ces limites ;

2° La moyenne de — 0°555 peut être admise pour les laits marchands, c'est-à-dire pour des mélanges dans lesquels les exceptions disparaissent ;

3° La déviation réfractométrique des laits du Puy-de-Dôme, déterminée par la méthode de Villiers et Berteault à l'oléoréfractomètre de F. Jean et Amagat, oscille entre 38 et 42.5 divisions, à quelques rares exceptions près, qu'on serait mal fondé à invoquer lorsqu'il s'agit d'un lait du commerce,

lequel constitue toujours un mélange. On peut admettre, ainsi que le fait Villiers, la moyenne 40 ;

4° Les limites entre lesquelles varient ces données physiques, plus étroites que celles des données chimiques, conduiront par suite à des interprétations moins discutables ;

5° J'ai indiqué que la préparation du petit lait nécessaire à la détermination de la déviation réfractométrique était plus rapide au moyen de l'acide métaphosphorique et fournissait des solutions plus limpides. Le métaphosphate de soude et l'acide acétique donnent une déviation très voisine quoique un peu plus faible que l'acide acétique ; en présence d'acide chlorhydrique, le métaphosphate de soude détermine une coagulation plus complète des albuminoïdes et fournit un petit lait de déviation notablement plus faible qu'en présence de l'acide acétique seul ;

6° J'ai confirmé que le calcul du mouillage simple se fait avec une approximation suffisante par les deux méthodes. Celles-ci se prêtent un mutuel appui, ainsi que l'avait laissé prévoir Winter.

Nous avons pensé avec M. H. Imbert qu'il y avait intérêt à étudier par les méthodes physiques le mouillage au moyen : 1° de solutions isotoniques ; 2° de solutions de déviation réfractométrique égale à celle du petit lait ; 3° de solutions à la fois isotoniques et de déviation réfractométrique 40 ;

7° Nos résultats prouvent que, toutes les fois qu'un lait présentera un point cryoscopique normal et une déviation réfractométrique anormale, supérieure ou inférieure à 40, il faudra envisager l'hypothèse d'un mouillage avec une solution isotonique. Inversement, un lait de déviation réfractométrique 40 et de point cryoscopique sensiblement

inférieur à $-0^{\circ}555$ pourra avoir été mouillé avec une solution de déviation réfractométrique 40 ;

8° Le mouillage par des solutions isotoniques de lactose, saccharose, n'est possible que jusqu'à 10 %. La déviation réfractométrique est, en effet, nettement supérieure à 42 5 pour un mouillage de 20 %. Mais l'emploi du lactose seul permettrait à cette fraude de s'exercer. Un mouillage à 10 % seulement, avec des solutions isotoniques de glycérine, bicarbonate de soude, chlorure de sodium et formol, serait indiqué par une valeur de la déviation réfractométrique inférieure à 38 divisions. Le calcul du mouillage pourrait être déterminé au moyen de la constante $D=40$: l'erreur commise serait en faveur de la fraude ;

9° Le mouillage par des solutions de lactose, saccharose de déviation réfractométrique 40 est encore accusé par un abaissement du point de congélation.

La même fraude faite avec des solutions de glycérine, bicarbonate de soude, chlorure de sodium et formol de $D=40$ est impossible à cause de l'abaissement considérable du point de congélation des laits ainsi mouillés même à 10 % ;

10° Le seul mouillage possible devrait être fait avec des solutions isotoniques et de déviation réfractométrique égale à 40. Outre que la préparation de ces solutions constitue une opération délicate, il est probable que la mesure de la résistivité électrique permettrait de démasquer la fraude.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- BORDAS et GÉNIN. — Sur le point de congélation du lait. Comptes rendus de l'Académie des sciences, 31 août 1896, 8 mars 1897. — Bulletin de la Soc. chim. de Paris, 5 mars 1897.
- BASSET. — Sur la cryoscopie du lait. Bulletin de la Soc. de pharm. de Bordeaux, 1905.
- BOGDAN (St.). — Viscosimétrie du lait. Bulletin de l'Association pharm. de Roumanie, 1904.
- CARLINFANTI. — La cryoscopie et l'analyse du lait, 1897.
- COTHEREAU. — Bulletin des sciences pharmacologiques, février 1905, p. 68.
- DESMOULIÈRES. — Cryoscopie du lait. Union pharmaceutique, 1904, p. 422 et 52.
- HAMBURGER. — Cryoscopie du lait. Chem. Centralblatt, 19 août 1896.
- IMBERT (H.). — Bulletin de pharmacie du Sud-Est, mars 1904.
- LEACH et LITHGOE. — Méthodes physiques pour l'analyse du lait. J. of. amer ch. soc, 1904.
- LESAGE et DONGIER. — Résistivité électrique des liquides. Comptes rendus de l'Académie des sciences, mars 1902.
- MICAULT. — Viscosimétrie du lait. Annales de chimie analytique, mars 1904.
- NENCKI et PODEZASKI. — Annales de chimie analytique, 1904, p. 275.
- PARMENTIER. — Cryoscopie du lait. Presse médicale, 4 mars 1903.
- PÉTERSON. — Sur la résistivité électrique. Thèse inaugurale de Kiel, 1904.
- PONSOT. — Sur la cryoscopie du lait. Bull. de la Société chim. de Paris, 25 juin, 9 juillet, 23 juillet, 1897.

- VILLIERS et BERTEAUX. — Sur la déviation réfractométrique du petit lait. *Revue de médecine*, 1902.
- VILLIERS et COLLIN. — *Traité des altérations et falsifications des matières alimentaires*. Douin, édit., 1900. — Evaluation du mouillage par la déviation réfractométrique du petit lait. — Sur l'emploi de la cryoscopie dans l'analyse du lait.
- WINTER. — *Comptes rendus de l'Ac. des sc.*, 11 nov. 1895, 18 déc. 1896, 5 avril 1897. — *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, 22 nov. 1895, 30 avril 1897, 23 juillet 1897. — *Rev. intern. des falsifications*, décembre 1903, janvier 1904.
-

Vu : bon à imprimer :

Montpellier, le 2 Juin 1905.

Le Président de la Thèse,

H. IMBERT.

Vu et approuvé :

Montpellier, le 2 Juin 1905.

Le Directeur de l'École,

E. MASSOL.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 2 Juin 1905.

Le Recteur,

A. BENOIST.

MONTPELLIER. — IMPRIMERIE DELORD-BOEHM ET MARTIAL.

